

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

5

(11)Publication number : 2000-281696

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C07H 5/04

(21)Application number : 11-085771

(71)Applicant : YAIZU SUISANKAGAKU INDUSTRY CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1999

(72)Inventor : KATSUMI RYOSUKE
MATAHIRA YOSHIHARU
KIKUCHI KAZUAKI
SAKAI KAZUO

(54) PRODUCTION OF NATURAL TYPE N-ACETYL-D-GLUCOSAMINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an efficient production process for a natural type N-acetyl- D-glucosamine that is usable as a food product.

SOLUTION: The objective natural type N-acetyl-D-glucosamine is separated from the mixture of N-acetyl-D-glucosamine and N-acetylchitooligosaccharide resultant from acidic hydrolysis of chitin through a separation membrane. In a preferred embodiment, chitin is partially hydrolyzed with an acid, the liquid hydrolyzate is neutralized and desalted by the ion-exchange membrane electrodialysis to prepare a mixture of N-acetyl-D-glucosamine and N- acetylchitooligosaccharide. The chitin acidic hydrolyzate preferably includes 60-85 % of N-acetyl-D-glucosamine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

104

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-281696
(P2000-281696A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 7 H 5/04

識別記号

F I
C 0 7 H 5/04

テマコード* (参考)
4 C 0 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-85771

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 390033145

焼津水産化学工業株式会社
静岡県焼津市小川新町5-8-13

(72) 発明者 勝見 亮介

静岡県静岡市駒形通1丁目2-30-303

(72) 発明者 又平 芳春

静岡県島田市東町1510番地2号

(72) 発明者 菊地 数晃

静岡県藤枝市田沼1丁目6-12 ライフゾ
ーン長谷部C-2

(74) 代理人 100086689

弁理士 松井 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然型N-アセチル-D-グルコサミンの製造法

(57) 【要約】

【課題】 食品として利用可能な天然型N-アセチル-D-グルコサミンを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 キチンを酸加水分解して得られるN-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物から、分離膜を使用することにより天然型N-アセチル-D-グルコサミンを分離する。キチンを酸で部分加水分解し、この分解液を中和した後、イオン交換膜電気透析法によって脱塩処理して、前記N-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物を調製することが好ましい。また、前記キチンの酸加水分解物が、N-アセチル-D-グルコサミンを60～85%含有するものであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 N-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物であるキチンの酸加水分解物から、分離膜によりN-アセチル-D-グルコサミンを選択的に取り出すことを特徴とする天然型N-アセチル-D-グルコサミンの製造法。

【請求項 2】 キチンを酸により部分加水分解し、この分解液を中和した後、イオン交換膜電気透析法によって脱塩処理して、前記N-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物を調製する請求項 1 記載の天然型N-アセチル-D-グルコサミンの製造法。

【請求項 3】 前記キチンの酸加水分解物が、N-アセチル-D-グルコサミンを60～85%含有するものである請求項 1 又は 2 記載の天然型N-アセチル-D-グルコサミンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キチンの酸加水分解物から天然型N-アセチル-D-グルコサミンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】N-アセチル-D-グルコサミンは、エビ、カニ等の甲殻類、カブトムシ、コオロギ等の昆虫類や真菌類の細胞壁に含まれており、キチンの構成単位として自然界に広く存在する単糖類の1種である。このN-アセチル-D-グルコサミンは、その甘味度が砂糖の半分程度でさわやかな甘味を有しており、またムコ多糖類の構成糖として存在するなど、生体内での重要な役割が研究され、食品への利用が期待される物質である。

【0003】しかしながら、キチンを原料として酸加水分解によりN-アセチル-D-グルコサミンを製造しようとする場合、グリコシド結合の分解と同時にアセトアミド基の分解も進行し、最終的にD-グルコサミンとなってしまうため、通常、N-アセチル-D-グルコサミンは、D-グルコサミンを再度N-アセチル化して製造されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記再N-アセチル化されたN-アセチル-D-グルコサミンは、合成品であるため食品には利用できなかった。

【0005】そのため、キチンを原料として酵素や酸などによる加水分解工程のみによるN-アセチル-D-グルコサミンの製造方法が考案されているが、酵素を用いる方法（例えば特公平5-33037号参照）は、キチンが水不溶性で構造も強固なことから分解率が低く、実用的とは言い難かった。また、酸加水分解による方法は、上述したようにD-グルコサミンが大量に生成するため、その分離精製が困難となっていた。

【0006】すなわち、本発明の目的は、食品として利用可能な天然型N-アセチル-D-グルコサミンを効率よ

く分離精製する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らが研究を行った結果、分離膜を使用することにより、キチンを酸加水分解して得られるN-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物から、N-アセチル-D-グルコサミンを効率良く分離できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、分離膜を使用することによってN-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物から、N-アセチル-D-グルコサミンを分離精製するという製造方法を提供するものである。

【0009】本発明によれば、加水分解工程のみによってN-アセチル-D-グルコサミンを効率よく製造することができ、得られたN-アセチル-D-グルコサミンは食品として広く利用することができる。

【0010】本発明の好ましい態様によれば、キチンを酸により部分加水分解し、この分解液を中和した後、イオン交換膜電気透析法によって脱塩処理して、前記N-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物を調製する。

【0011】本発明の更に好ましい態様によれば、前記キチンの酸加水分解物が、N-アセチル-D-グルコサミンを60～85%含有するようにする。

【0012】上記態様によれば、N-アセチルグルコサミンの脱アセチル化物であるD-グルコサミンの生成量を比較的少なく抑え、かつ、N-アセチル-D-グルコサミンの生成量を多くすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において原料として用いられるキチンは、エビ、カニ、オキアミ等、甲殻類の甲皮を塩酸処理でカルシウム分を除去し、さらに水酸化ナトリウム処理により蛋白質を除去することなどにより調製されるが、その他の入手経路、調製手段などで得られるキチンであってもよい。

【0014】本発明におけるキチン酸加水分解物とは、キチンを酸で部分加水分解することによって得られるN-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖の混合物であり、N-アセチル-D-グルコサミンを60～85%含有することが好ましい。

【0015】上記キチンの酸による部分加水分解は、キチン重量の2～20倍量の塩酸、蟻酸、硫酸等の酸溶液を添加して、攪拌しながら30～60℃、2～8時間反応させることにより行われる。より好ましくはキチン重量の3～10倍量の濃塩酸を添加して、攪拌しながら40～50℃、3～5時間反応させる。酸溶液の添加量が上記範囲外であると、分解効率が悪くなったり、中和塩の量が多くなるため好ましくない。また、反応温度及び反応時間が上記範囲外であると、分解効率が悪くなった

り、D-グルコサミンが生成されるため好ましくない。

【0016】次に、加水分解反応を終了させるために、部分加水分解液と同容量程度の水で希釈し、さらに温度が上昇しないように、例えば25～50%水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ剤を用いてpH3～7になるように中和を行う。

【0017】このようにして得られる中和水溶液は、糖の分解により多少褐色みを呈し、また未分解の不溶性キチンも残存しているが、これらは少量の活性炭及びフィルターを用いて濾過することにより除去することができ、無色透明な中和溶液として得ることができる。この中和溶液をそのまま分離膜処理することによりN-アセチル-D-グルコサミンとN-アセチルキトオリゴ糖を分離することもできるが、本発明においては、該中和溶液を特許第2134244号（特公平5-86399号）に記載された方法（イオン交換膜電気透析法）で脱塩処理してから分離膜処理することが好ましい。イオン交換膜電気透析に用いられるイオン交換膜は、特に限定されないが、例えば、ネオセプタCL-25T、CM-1～2、AM-1～3（徳山曹達株式会社製）、セレミオンCMV/AMV（旭硝子株式会社製）等が挙げられる。

【0018】また、上記キチン加水分解溶液は、分離膜処理に供する前に適宜濃縮又は希釈して1～40%の濃度に調整されることが好ましく、経済性、操作性の点から5～20%に調整されることがより好ましい。

【0019】なお、上記キチン酸加水分解物又はその中和溶液に、例えば特許1822027号（特公平5-33037号）に記載されているN-アセチルキトオリゴ糖に対して加水分解能を有する酵素を作用させて、N-アセチル-D-グルコサミンをさらに増加させることも可能である。この場合には、加水分解物中のN-アセチル-D-グルコサミンの含量を85%以上にすることも可能である。

【0020】本発明で用いる分離膜は、一般的にルーズRO膜あるいはNF膜と呼ばれる種類の膜で、食塩阻止率として10～90%の範囲の膜が使用できる。これらは、溶液濃度、溶液pH、溶液温度、圧力、流速等の運転条件により分離性能が変化するため、分離膜の種類を特に規定できるものではないが、例えば、溶液濃度5～15

%、溶液pH4～6、液温10～30℃のものを用いる場合、食塩阻止率10～60%の膜が好ましく用いられる。この場合、N-アセチル-D-グルコサミンは透過液に含まれている。この透過液は、適宜濃縮してそのまま噴霧乾燥、凍結乾燥、結晶化操作により粉末化することができるが、好ましくは、粉末化する前にイオン交換樹脂で精製することにより、さらに純度の高いものを得ることができる。

【0021】

10 【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例

濃塩酸20Lを攪拌しながら、キチン4kgを加え、45℃で4時間分解した後、同容量の水を加えて反応を停止した後、ソーダ灰で中和してpH4.5にした。そして、脱色するために活性炭800gを加えて30分間攪拌した後、濾過助剤を加えて濾過した。中和により生じた塩を除くために濾液を電気透析装置にかけ、N-アセチル-D-グルコサミン（73%）とN-アセチルキトオリゴ糖（27%）を含む溶液（濃度10%、pH5.5）を20L得た。

【0022】この溶液20Lを食塩阻止率10%のRO膜（NTR-7410HG、日東電工製）に循環通液（液温20℃）して、透過液が10L回収できたところで原液に10L加水し、さらに透過液を10L回収し、この操作をもう1回繰り返して合計30Lの透過液を得た。この透過液30Lをイオン交換樹脂カラムに通してさらに精製した後、減圧濃縮し、結晶化してN-アセチル-D-グルコサミン1,020gを得た。

30 【0023】得られたN-アセチル-D-グルコサミンの純度は、HPLC分析により99%、融点は201℃であった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、天然型N-アセチル-D-グルコサミンを効率よく生産することができる。そして、食品添加物公定書記載の製造方法に則っているため、得られたN-アセチル-D-グルコサミンは食品添加物として広く利用できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 坂井 和男
静岡県藤枝市旭ヶ丘5-2

Fターム(参考) 4C057 AA05 BB02 CC03 JJ03

